

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-102209

(43)Date of publication of application : 18.04.1995

---

(51)Int.Cl.

C09D139/04

C08K 5/00

C08L 39/04

C09D 5/00

C09D 5/00

---

(21)Application number : 05-253020

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 08.10.1993

(72)Inventor : OOKA MASATAKA  
YAMAMURA KAZUO

---

### (54) WATER-BASED CURABLE RESIN COMPOSITION

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a water-based curable resin composition which is excellent particularly in chemical, water and corrosion resistances, appearance, etc., and is hence extremely suitable for practical use.

**CONSTITUTION:** This resin composition contains as an essential base resin either an emulsified polymer obtained by emulsion-polymerizing in an aqueous medium a vinyl monomer comprising as an essential ingredient a vinyl compound containing an N-acrylated cyclic urea group and represented by, e.g. M- methacryloylethyleneurea or an emulsified polymer obtained by emulsion- polymerizing in an aqueous medium a vinyl monomer comprising as essential ingredient a vinyl compound of the same kind as the above and a vinyl compound having any of various functional groups having active hydrogen, such as hydroxyl, carboxyl, amino, and acetoacetyl groups.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.09.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-102209

(43)公開日 平成7年(1995)4月18日

(51)IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 139/04	P G L			
C 0 8 K 5/00				
C 0 8 L 39/04	L J Y			
C 0 9 D 5/00	P P T			
	P P U			

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平5-253020

(22)出願日 平成5年(1993)10月8日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 大岡 正隆

大阪府堺市出島町2-7-46-410

(72)発明者 山村 和夫

大阪府堺市上野芝向ヶ丘町1-1223

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 水性硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 とりわけ、耐薬品性、耐水性、耐食性ならびに外観などに優れるという、極めて実用性の高い水性硬化性樹脂組成物を提供しようとするにある。

【構成】 N-メタクリロイルエチレン尿素などで代表されるような、いわゆるN-アシル環状ウレア基含有ビニル系単量体を必須の成分とするビニル系単量体を、水性媒体中で、乳化重合せしめることによって得られる乳化重合体(A)を、あるいは、上記した類のN-アシル環状ウレア基含有ビニル系単量体を必須の成分とするビニル系単量体と、水酸基、カルボキシ基、アミノ基またはアセトアセチル基の如き、種々の活性水素を有する官能基を有するビニル系単量体とを必須成分とするビニル系単量体を、水性媒体中で、乳化重合せしめることによって得られる乳化重合体(C)を、最低必須のベース樹脂成分として含有することから成る、水性硬化性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 N-アシル環状ウレア基を有するビニル系単量体を必須の成分とするビニル系単量体を、水性媒体中で、乳化重合することにより得られる乳化重合体

(A)を、必須の皮膜形成成分として含有することを特徴とする、水性硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 N-アシル環状ウレア基を有するビニル系単量体を必須の成分とするビニル系単量体を、水性媒体中で、乳化重合することにより得られる乳化重合体

(A)と、活性水素を有する官能基を有する化合物(B)とを、必須成分として含有することを特徴とする、水性硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 N-アシル環状ウレア基を有するビニル系単量体と、活性水素を有する官能基を有するビニル系単量体を必須成分とするビニル系単量体を、水性媒体中で、乳化重合することにより得られる乳化重合体(C)を、必須成分として含有することを特徴とする、水性硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 N-アシル環状ウレア基を有するビニル系単量体と、活性水素を有する官能基を有するビニル系単量体とを必須成分とするビニル系単量体を、水性媒体中で、乳化重合することにより得られる乳化重合体(C)と、イソシアネート基と反応する官能基を有する化合物(B)とを、必須成分として含有することを特徴とする、水性硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 N-アシル環状ウレア基を有するビニル系単量体を必須の成分とするビニル系単量体を、水性媒体中で、乳化重合することにより得られる乳化重合体(A)と、硬化触媒(D)とを、必須の成分として含有することを特徴とする、水性硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 N-アシル環状ウレア基を有するビニル系単量体を必須の成分とするビニル系単量体を、水性媒体中で、乳化重合することにより得られる乳化重合体(A)と、活性水素を有する官能基を有する化合物(B)と、硬化触媒(D)とを、必須成分として含有することを特徴とする、水性硬化性樹脂組成物。

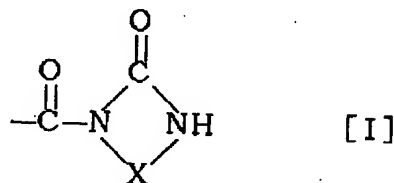
【請求項7】 N-アシル環状ウレア基を有するビニル系単量体と、活性水素を有する官能基を有するビニル系単量体とを必須の成分とするビニル系単量体を、水性媒体中で、乳化重合することにより得られる乳化重合体(C)と、硬化触媒(D)とを、必須成分として含有することを特徴とする、水性硬化性樹脂組成物。

【請求項8】 N-アシル環状ウレア基を有するビニル系単量体と、活性水素を有する官能基を有するビニル系単量体とを必須成分とするビニル系単量体を、水性媒体中で、乳化重合することにより得られる乳化重合体(C)と、活性水素を有する官能基を有する化合物(B)と、硬化触媒(D)とを、必須成分として含有することを特徴とする、水性硬化性樹脂組成物。

【請求項9】 前記したN-アシル環状ウレア基が、

般式[I]で示されるものである、請求項1～8に記載の水性硬化性樹脂組成物。

【化1】



10 【ただし、式中のXは炭素数が1～5のアルキレンを表すものとする。】

【請求項10】 前記した活性水素を有する官能基を有する化合物(B)中の活性水素を有する官能基が、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、アセトアセチル基から成る群より選ばれる、少なくとも1種である、請求項2、4、6または8のいずれかに記載の水性硬化性樹脂組成物。

20 【請求項11】 前記した活性水素を有する官能基を有するビニル系単量体中の活性水素を有する官能基が、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、アセトアセチル基から成る群より選ばれる、少なくとも1種である、請求項3、4、7または8のいずれかに記載の水性硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30 【産業上の利用分野】本発明は、新規にして有用なる水性硬化性樹脂組成物に関する。さらに詳細には、本発明は、N-アシル環状ウレア基という特定の基を有する乳化重合体をベースとする、とりわけ、耐薬品性、耐水性、耐食性ならびに外観などに優れる硬化物を形成するという、極めて実用性の高い水性硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】そして、本発明のこうした硬化性樹脂組成物は、塗料用として、あるいは、接着剤として、さらには、シーリング剤などとして、各種の分野に利用されるものである。

【0003】

40 【従来の技術】近年、省資源、省エネルギーならびに環境対策などを目的として、塗料分野を中心に、水性硬化性樹脂組成物の開発が活発に行われている。その一つとして、たとえば、水酸基、カルボキシル基またはアミド基などの、いわゆる活性水素基を有する乳化重合体をベース樹脂成分とし、硬化剤として、アミノ樹脂を配合せしめた形の組成物が検討されてはいるが、

【0004】かかる組成物から得られる硬化物は、耐酸性や耐アルカリ性などの、いわゆる耐薬品性をはじめ、耐食性ならびに耐水性などに劣るし、さらに、厚塗りをした場合には、ピンホールが発生し易く、外観にも劣るなどの問題点があって、汎用的には使用できないというのが実状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかるに、本発明者らは、こうした現状に鑑み、上述した如き従来技術における種々の欠点の存在に鑑みて、とりわけ、耐薬品性、耐水性、耐食性ならびに外観などに優れる硬化物を形成し得るような、極めて実用性の高い硬化性樹脂組成物を求めて、鋭意、研究を開始した。

【0006】したがって、本発明が解決しようとする課題は、一にかかって、とりわけ、耐薬品性、耐水性、耐食性ならびに外観などに優れる硬化物を形成するという、極めて実用性の高い水性硬化性樹脂組成物を提供しようとするにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上述したような発明が解決しようとする課題に照準を合わせて、鋭意、検討を重ねた結果、架橋用の官能基として、N-アシル環状ウレア基という特定のものを有する乳化重合体をベースとする硬化性組成物が、就中、耐薬品性、耐水性、耐食性ならびに外観などに優れる硬化物を与えることを見出し、上述した課題を見事に解決するに及んで、ここに、本発明を完成させるに至った。

【0008】《構成》すなわち、本発明は、基本的には、それぞれ、此のN-アシル環状ウレア基を有するビニル系単量体（以下、N-アシル環状ウレア基含有ビニル系単量体ともいう。）などを、水性媒体中で、乳化重合せしめて得られる乳化重合体（A）をベースとするか、

【0009】あるいは、当該乳化重合体（A）と、上記N-アシル環状ウレア基含有ビニル系単量体と、活性水素を有する官能基（以下、活性水素性官能基ともいう。）を有するビニル系単量体（以下、活性水素性官能基含有ビニル系単量体ともいう。）などを、水性媒体中で、乳化重合せしめて得られる乳化重合体（C）をベースとするという、特定の水性硬化性樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0010】具体的には、それぞれ、分子中に此のN-アシル環状ウレア基、就中、後掲するような一般式

【I】で以て示される、N-アシル環状ウレア基を有するビニル系単量体を必須の単量体成分とするビニル系単量体を、水性媒体中で、乳化重合せしめることによって得られる乳化重合体（A）を必須の皮膜形成成分（ベース）として含有するか；

【0011】あるいは、該乳化重合体（A）と、活性水素性官能基含有化合物（B）とを必須の皮膜形成成分として含有するか；N-アシル環状ウレア基含有ビニル系単量体と、活性水素性官能基含有ビニル系単量体などを、水性媒体中で、乳化重合せしめることによって得られる乳化重合体（C）を必須の皮膜形成成分として含有するか；

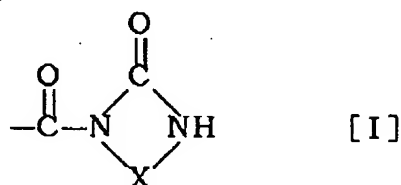
【0012】さらには、該乳化重合体（C）と、活性水

素性官能基含有化合物（B）とを必須の皮膜形成成分として含有する、とりわけ、耐薬品性、耐水性、耐食性ならびに外観などに優れる硬化物を与えるという、極めて実用性の高い水性硬化性樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0013】加えて、上述したような、種々の水性硬化性組成物に、さらに、硬化触媒（D）を含ませることによって、一段と、硬化性の向上化された、水性硬化性樹脂組成物をも提供しようとするものである。

【0014】

【化2】



【0015】[ただし、式中のXは、炭素数が1～5のアルキレンを表わすものとする。]

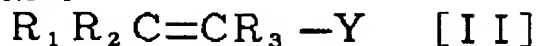
20 【0016】ここにおいて、まず、上記した、N-アシル環状ウレア基含有ビニル系単量体を必須の単量体成分とするビニル系単量体を、水性媒体中で、乳化重合せしめることによって得られる乳化重合体（A）とは、分子中に、前掲した一般式【I】で以て示される環状ウレア基を有するビニル系単量体を、あるいは、此のビニル系単量体と、該ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体とを、水性媒体中で、乳化重合することにより得られる、N-アシル環状ウレア基を有する乳化重合体を指称するものである。

30 【0017】当該重合体（A）として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アクリル系重合体、芳香族ビニル系重合体、ビニルエステル系重合体、オレフィン系重合体、クロル化オレフィン系重合体またはフルオロオレフィン系重合体の如き、各種のビニル系重合体などである。

40 【0018】かかる重合体（A）を調製する際に使用される、N-アシル環状ウレア基含有ビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、それぞれ、次のような一般式【II】あるいは【III】で以て示されるような、各種の化合物を挙げることが出来る。

【0019】

【化3】

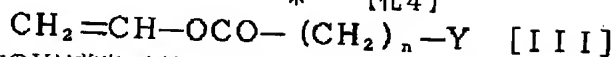


【0020】[ただし、式中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、水素原子、低級アルキル基、アリール基、アラルキル基、アシロキシ基およびアルコキシカルボニル基よりなる群から選ばれる基を表わすものとし、また、Yは前掲の

一般式 [I] で以て示されるようなN-アシル環状ウレア基を表わすものとする。]

\* [0021]

\* [化4]



【0022】[ただし、式中のYは前出の通りであるものとし、また、nは1~12なる整数であるものとする。]

【0023】そして、まず、此の一般式 [I] で示される化合物を具体的に例示するに当たって、当該化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、N-(メタ)アクリロイルエチレン尿素、N-(メタ)アクリロイルプロピレン尿素、N-(メタ)アクリロイルテトラメチレン尿素、N-(メタ)アクリロイルペンタメチレン尿素、N-(メタ)アクリロイルヘキサメチレン尿素、N-(メタ)アクリロイルヘプタメチレン尿素などをはじめ、

【0024】2-(エチレンウレイドカルバミド)エチル(メタ)アクリレート、2-(プロピレンウレイドカルバミド)エチル(メタ)アクリレート、2-(テトラメチレンウレイドカルバミド)エチル(メタ)アクリレート、メチル3-(N-エチレンウレイドカルボニル)アクリレート、ブチル3-(N-エチレンウレイドカル\*

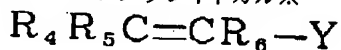
※ボニル)アクリレート、イソブチル3-(N-プロピレンウレイドカルボニル)メタクリレート類などである。

【0025】次いで、上掲した一般式 [III] で示される化合物を具体的に例示するに当たって、当該化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、N-(2-ビニルオキシカルボニルアセチル)エチレン尿素、N-(3-ビニルオキシカルボニルプロパノイル)プロピレン尿素、N-(4-ビニルオキシカルボニルブタノイル)テトラメチレン尿素、N-(5-ビニルオキシカルボニルペンタノイル)テトラメチレン尿素などのような、種々のN-(ω-ビニルオキシカルボニルアルカノイル)アルキレン尿素類などである。

【0026】加えて、かかるN-アシル環状ウレア基含有ビニル系単量体としては、一般式 [IV] で以て示されるような、N-アシル環状ウレア基とカルボキシル基とを併有する化合物をも使用することが出来る。

【0027】

【化5】



[IV]

【0028】[ただし、式中のR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、およびR<sub>6</sub>は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、水素原子、低級アルキル基、アリール基、アラルキル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基およびカルボキシアルキル基よりなる群から選ばれる基を表わすものとするが、これらのR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、またはR<sub>6</sub>のうちの、いずれか一つは、カルボキシル基またはカルボキシアルキル基であるものとし、また、Yは前掲の一般式 [I] で以て示されるようなN-アシル環状ウレア基を表わすものとする。]

【0029】こうしたN-アシル環状ウレア基とカルボキシル基とを併有する化合物として特に代表的なものの特

30 表的なもののみを例示するにとどめれば、エチレン尿素、プロピレン尿素またはテトラメチレン尿素的如き、各種のアルキレン尿素化合物と、無水マレイン酸または無水イタコン酸の如き、各種の不飽和二塩基酸無水物とを、1:1なる比率で以て付加反応せしめて得られるような種々のものなどが挙げられる。

【0030】さらに、当該N-アシル環状ウレア基含有ビニル系単量体として、上掲した如き、N-アシル環状ウレア基とカルボキシル基とを併有する、種々の化合物中のカルボキシル基に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドまたは「カージュラ E」(オランダ国シェル化学社製の、分岐脂肪族モノカルボン酸のグリシジルエステル)の如き、各種のモノエポキシ化合物を付加反応せしめて得られる、此のN-アシル環状ウレア基と水酸基とを併有する化合物も使用することが出来る。

50

【0031】当該乳化重合体(A)としては、勿論、前掲した如き種々のN-アシル環状ウレア基含有ビニル系単量体の単独重合体を使用することが出来るし、さらに、これらの単量体と、共重合可能な他のビニル系単量体との共重合体をも使用することが出来る。

【0032】このような共重合体を調製する際に使用される、共重合可能な他のビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートもしくはラウリル(メタ)アクリレートの如き、C<sub>1</sub>~C<sub>22</sub>なる各種のアルキル(メタ)アクリレート類；

【0033】シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートもしくはイソボルニル(メタ)アクリレートの如き、各種の脂環式アルキル(メタ)アクリレート類；ベンジル(メタ)アクリレートもしくはフェネチル(メタ)アクリレートの如き、各種のアラルキル(メタ)アクリレート類；

【0034】クロトン酸メチルもしくはクロトン酸エチルの如き、各種のクロトン酸のアルキルエステル類；ジメチルマレート、ジブチルマレート、ジメチルフマレート、ジブチルフマレート、ジメチルイタコネートもしくはジブチルイタコネートの如き、各種の不飽和ジカルボン酸のジアルキルエステル類；

【0035】スチレン、p-tert-ブチルスチレン、α-メチルスチレンもしくはビニルトルエンの如

き、各種の芳香族ビニル単体類；N、N-ジメチル（メタ）アクリルアミドの如き、各種のN、N-ジ置換（メタ）アクリルアミド類；（メタ）アクリロニトリルもしくはクロトノニトリルの如き、各種のシアノ基含有単体類；

【0036】フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、塩化ビニルもしくは塩化ビニリデンの如き、各種のハロオレフィン類；エチレン、プロピレン、イソブチレンもしくは1-ブテンの如き、各種の $\alpha$ -オレフィン類；

【0037】または酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニルもしくはパーサテック酸ビニルの如き、各種のカルボン酸ビニルエステル類などであり、さらには、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルもしくはシクロヘキシルビニルエーテルの如き、各種のアルキル-ないしはシクロアルキルビニルエーテル類などである。

【0038】さらに、当該乳化重合体の粒子内を部分的に架橋するための単体として、たとえば、ジビニルベンゼンもしくはエチレングルコールジメタクリレート

の如き、各種の多官能性の単体や、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランもしくはビニルトリメトキシシランの如き、各種の加水分解性シリル基含有単体などをも併用することが出来る。

【0039】本発明において用いられる、当該乳化重合体（A）を構成するビニル系単体の使用比率としては、N-アシル環状ウレア基含有単体の1~100重量%と、該N-アシル環状ウレア基含有単体と共重合可能なる他の単体の0~99重量%とが適切である

し、さらに好ましくは、前者の2~70重量%と、後者の30~98重量%とが適切である。

【0040】かかる単体類から、当該乳化重合体（A）を調製するには、公知慣用の乳化剤、安定剤および重合開始剤などを使用して、公知慣用の乳化重合法を適用すればよい。

【0041】その際に用いられる乳化剤としては、アニオン型乳化剤、非イオン型乳化剤またはカチオン型乳化剤をはじめ、さらには、反応性乳化剤であるとか、アクリル・オリゴマーなどのような界面活性能を有する種々の物質が挙げられる。

【0042】それらのうち、まず、非イオン型乳化剤として特に代表的なもののみを例示するととどめれば、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドブロック共重合体などであるし、

10

20

30

40

50

ルカリ金属塩、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルサルフェートアルカリ金属塩などである。

【0044】さらに、上述のアニオン型乳化剤の代わりに、あるいは、併用の形で以て、ポリカルボン酸またはスルホン酸塩よりなる水溶性オリゴマー類をも使用できる。さらにまた、ポリビニルアルコールまたはヒドロキシエチルセルロースなどのような、いわゆる水溶性高分子物質を、保護コロイドとして用いることも出来る。以上のような乳化剤などの使用量としては、ビニル系単体の総使用量に対して0.1~10重量%程度が適切である。

【0045】次に、重合開始剤としては、乳化重合に一般的に使用されているものであれば特に限定されないが、具体例としては、特に代表的なもののみを例示するととどめれば、過酸化水素の如き、各種の水溶性無機過氧化物；過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムもしくは過硫酸ナトリウムの如き、各種の過硫酸塩類；

【0046】クメンハイドロパーオキサイドもしくはベンゾイルパーオキサイドの如き、各種の有機過酸化物質類；またはアゾビスイソブチロニトリルもしくはアゾビスシアノ吉草酸の如き、各種のアゾ系開始剤類などであり、これらは、単独使用であっても2種以上の併用であってもよいことは、勿論である。

【0047】当該重合開始剤の使用量としては、ビニル系単体の総使用量に対して、0.1~2重量%程度が適切である。なお、これらの重合開始剤と、金属イオンおよび還元剤との併用による、いわゆるレドックス重合法として、公知慣用の方法によってもよいことは、勿論である。

【0048】そして、これらの重合開始剤と、水と、好ましくは、イオン交換水と、さらに必要に応じて、乳化剤の存在下に、ビニル系単体を、そのまま、あるいは、乳化せしめた状態で以て、一括して、または分割して、あるいは連続的に、反応容器中に滴下して、0~100℃程度、好ましくは、30~90℃なる範囲内の温度で以て重合を行えばよい。

【0049】ビニル系単体の総使用量と、水との比率は、最終的に得られる当該乳化重合体（A）の固形分量が、5~60重量%なる範囲内、好ましくは、15~55重量%なる範囲内となるように、設定すべきである。

【0050】また、乳化重合を行うに当たり、粒子径を成長ないしは制御せしめるために、予め、水相中に、エマルジョン粒子を存在させた形で以て、重合させるといふ、いわゆるシード重合法によってもよい。

【0051】本発明において用いられる、N-アシル環状ウレア基含有ビニル系単体と、活性水素性官能基含有ビニル系単体とを必須成分とするビニル系単体を、水性媒体中で、乳化重合せしめることによって得られる、前記した乳化重合体（C）とは、前掲した如き、種々のN-アシル環状ウレア基含有ビニル系単体と、

【0052】水酸基、カルボキシル基、アミノ基またはアセトアセチル基の如き、N-アシル環状ウレア基を除く、各種の活性水素性官能基含有ビニル系単量体とを必須の単量体成分とするビニル系単量体を、水性媒体中で、乳化重合することにより得られるものを指称するが、

【0053】それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、アクリル系重合体、芳香族ビニル系重合体、ビニルエステル系重合体、オレフィン系重合体、クロル化オレフィン系重合体またはフルオロオレフィン系重合体の如き、各種のビニル系重合体などである。

【0054】かかる重合体(C)を調製する際に使用される、N-アシル環状ウレア基含有ビニル系単量体として特に代表的なもののみを例示するとすれば、前記した乳化重合体(A)を調製する際に使用されるような、種々の化合物を挙げることが出来る。

【0055】他方、上記した活性水素性官能基含有ビニル系単量体のうち、まず、水酸基を有する単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテルもしくは2-ヒドロキシエチルアリルエーテルまたはアリルアルコールをはじめ、さらには、これらの水酸基含有単量体類と、ε-カプロラクトンとの付加反応物のような種々の化合物などである。

【0056】次いで、カルボキシル基含有単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、(メタ)アクリル酸またはクロトン酸、イタコン酸、マレイン酸もしくはフマル酸の如き、各種の不飽和カルボン酸類；イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチル、フマル酸モノメチルもしくはフマル酸モノブチルの如き、各種の不飽和ジカルボン酸類と、飽和1価アルコール類とのモノエステル類(ハーフエステル類)；

【0057】アジピン酸モノビニルもしくはコハク酸モノビニルの如き、各種の飽和ジカルボン酸類のモノビニルエステル類；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水フタル酸もしくは無水トリメリット酸の如き、各種の飽和ポリカルボン酸の無水物類と、前掲した如き各種の水酸基含有単量体類との付加反応生成物などをはじめ、

【0058】さらには、これらのカルボキシル基含有単量体類を、アンモニアまたは1級アミン類、2級アミン類もしくは3級アミン類で、中和せしめて得られる形の、いわゆるカルボキシレート基含有単量体類などが挙げられる。

【0059】また、上記したアミノ基含有単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、ter 50

t-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-アミノエチルクロトネート、N-メチルアミノエチルクロトネート、2-アミノエチルビニルエーテル、4-アミノブチルビニルエーテル、アリルアミン、N-メチルアリルアミンなどをはじめ、

【0060】(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブチル(メタ)アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミドもしくは2-イソシアナートエチルメタクリレートの如き、各種のイソシアナート基含有単量体と、ヒドラジンとを反応せしめることによって得られる、ヒドラジン残基を有する単量体のような、いわゆる1級ないしは2級アミノ基含有単量体などを挙げることが出来る。

【0061】さらに、上記したアセトアセチル基含有単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、2-アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート、4-アセトアセトキシブチル(メタ)アクリレート、2-アセトアセトキシエチルビニルエーテルまたは4-アセトアセトキシブチルビニルエーテルなどを挙げることが出来る。

【0062】当該乳化重合体(C)としては、前述した如きN-アシル環状ウレア基含有ビニル系単量体と、活性水素性官能基含有ビニル系単量体との、2成分の共重合体を使用することも出来るし、さらには、これらの2種類の単量体成分と、共重合可能なる他のビニル系単量体との共重合体をも使用することが出来る。

【0063】ここにおいて、そのような共重合体を調製する際に用いられる、共重合可能なる他のビニル系単量体としては、前述した(A)成分を調製する際に使用されるような、種々の化合物を使用することが出来る。

【0064】以上に掲げられたような各単量体類から、当該乳化重合体(C)を調製する際における、それぞれの単量体の使用比率としては、N-アシル環状ウレア基含有ビニル系単量体の1~99重量%と、活性水素性官能基含有ビニル系単量体の1~99重量%と、共重合可能なる他のビニル系単量体の0~98重量%となるようにするのが適切であるし、

【0065】さらに好ましくは、N-アシル環状ウレア基含有ビニル系単量体の2~70重量%と、活性水素性官能基含有ビニル系単量体の2~70重量%と、共重合可能なる他のビニル系単量体の30~96重量%となるようにするのが適切である。

【0066】当該乳化重合体(C)を調製するには、前述した乳化重合体(A)を調製する場合と同様にして、公知慣用の乳化剤、安定剤および重合開始剤などを使用して、公知慣用の乳化重合法を適用すればよい。

【0067】次に、本発明において、乳化重合体(A)および/または(C)と併用される、前記した活性水素性官能基含有化合物(B)とは、水酸基、カルボキシル基、アミノ基またはアセトアセチル基の如き、N-アシ



ル環状ウレア基を除く、各種の活性水素性官能基よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の官能基を、一分子中に少なくとも2個、有するようなものを指称する。

【0068】かかる化合物(B)として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、多価アルコール類、多価カルボン酸類またはそれらのアミン中和物、ポリアミン化合物類またはそれらの酸中和物、多価アルコールのアセト酢酸エステル類、アミノカルボン酸類、ヒドロキシカルボン酸類またはそれらのアミン中和物、ポリヒド

ラジド化合物、あるいはポリイソシアネート化合物と、【0069】ヒドラジンとを反応せしめて得られるような、ヒドラジン残基を有する化合物の如き、比較的、低分子量の化合物に加えて、当該活性水素性官能基(中和されたルボキシル基をも含む。)を有する、それぞれ、ビニル系重合体、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂またはエポキシ樹脂などをはじめ、さらには、セルロース・アセテート・ブチレートや、ニトロセルロースなどの繊維素の如き、各種の重合体類などである。

【0070】当該化合物(B)が重合体である場合には、それらは、水性エマルジョンとしても、あるいは、水溶液、水分散液、親水性有機溶剤溶液ないしは無溶剤などのような、いずれの形態であっても使用することが出来るし、かかる各種形態の各重合体類は、公知慣用の方法によって調製することが出来る。

【0071】また、本発明の水性硬化性樹脂組成物には、N-アシル環状ウレア基の自己縮合を促進するための触媒を、あるいは、N-アシル環状ウレア基と、アミノ基、カルボキシル基、水酸基ないしはアセトアセチル基などのような種々の官能基との反応を促進するための触媒を配合することによって、硬化性を、一層、向上化せしめることが出来る。

【0072】かかる硬化触媒(D)のうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロウンデセンもしくはジアザビシクロノネンの如き、各種の強塩基性の3級アミン類；ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジラウレートもしくはトリブチル錫-2、2-ジメチルペンタノエートなどのような、種々の有機錫化合物類；

【0073】テトラメチルアンモニウムフルオリド、テトラブチルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムアセテート、トリエチルベンジルアンモニウムオクテートもしくはトリメチルベンジルアンモニウム-2、2-ジメチルペンタノエートの如き、各種の4級アンモニウム塩類；

【0074】トリフェニルベンジルホスホニウムフルオリド、トリフェニルベンジルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムアセテートもしくはテトラブチルホスホニウム-2、2-ジメチルペンタノエ

トの如き、各種のホスホニウム塩類などのようなものである。

【0075】また、強塩基性の3級アミノ基、錫カルボキシレート基、4級アンモニウム基またはホスホニウム基の如き、触媒活性(能)を有する基を含有するビニル系重合体などのような、特殊の重合体類をも使用することが出来る。

【0076】そして、これらの種々の触媒の中で、硬化性などの面からは、強塩基性の3級アミン類や、4級アンモニウム塩類などの使用が、特に望ましい。

【0077】前述した、それぞれ、(A)成分と、(B)成分とから、本発明の水性硬化性樹脂組成物を調製するには、(A)成分が活性水素性官能基を有しない場合には、(A)成分中の環状ウレア基と、(B)成分中の活性水素性官能基との当量比が、0.1:1~1:0.1となるような比率で以て、好ましくは、0.2:1~1:0.2となるような比率で以て、これらの両成分を混合せしめるようにすればよいし、

【0078】(A)成分が活性水素性官能基を有する場合には、(A)成分中の環状ウレア基と；(B)成分中の活性水素性官能基および(A)成分中の活性水素性官能基の総量との当量比が、0.1:1~1:0.1となるような比率で、好ましくは、0.2:1~1:0.2となるような比率で以て、両成分を混合せしめるようにすればよい。

【0079】また、前述した、それぞれ、(C)成分と、(B)成分とから、本発明の水性硬化性樹脂組成物を調製するには、(C)成分中の環状ウレア基と、(C)成分および(B)成分中の活性水素性官能基の総量との当量比が、0.1:1~1:0.1、好ましくは、0.2:1~1:0.2となるような比率で両成分を混合すればよい。

【0080】さらに、(A)成分；(A)成分と(B)成分との混合物；(C)成分；あるいは(C)成分と(B)成分との混合物に、硬化触媒(D)を配合せしめることによって、本発明の水性硬化性樹脂組成物を調製するには、前述したような各成分ないしは各成分の混合物の固形分1000グラムに対して、触媒活性を有する基ないしは原子団の量が、2~400ミリモルとなるような比率で以て、好ましくは、4~200ミリモルとなるような比率で以て、当該(D)成分を配合せしめればよい。

【0081】本発明の樹脂組成物は、そのまま以て、あるいは、さらに、この形の樹脂組成物に、溶剤、顔料または充填剤などをはじめ、さらには、レベリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤または顔料分散剤などのような、公知慣用の種々の添加剤類などをも配合せしめた形で以て、使用することが出来る。

【0082】さらに、本発明の組成物には、本発明の目的を逸脱しない範囲内で以て、本発明の効果を、そし

10

20

30

40

50

て、本発明の特徴を損なわない範囲内で以て、尿素樹脂、メラミン樹脂またはベンゾグアナミン樹脂などのような、種々のアミノ樹脂や、ブロックイソシアネートの如き、公知慣用の種々の硬化剤類をも添加せしめた形で以て、使用することも出来る。

【0083】かくして得られる、本発明の水性硬化性樹脂組成物は、基材などに塗布したのちに、100～250℃程度で、1分間～2時間程度の加熱硬化を行うことによって、とりわけ、耐薬品性、耐水性、耐食性ならびに外観などに優れる硬化物を形成するというものである。

【0084】そして、本発明の、こうした硬化性樹脂組成物は、セメント系などのような種々の無機窯業系基材をはじめ、さらには、鉄やアルミニウム合金などのような種々の金属基材用の塗料用として使用することが出来るが、さらに具体的な用途としては、缶の内面ないしは外面用塗料、プレコート・メタル用塗料、自動車用塗料のためのベース・コート塗料またはトップ・コート用塗料などのような、種々の塗料用として使用することが出来る。

【0085】また、接着剤またはシーリング剤などのような、いわゆる塗料以外の、種々の分野にも、有効に、利用され得るものである。

【0086】

【実施例】次に、本発明を参考例、実施例および比較例により、一層、具体的に説明することにするが、以下において、部および％は、特に断りの無い限り、すべて重\*

第 1 表 (1)

	参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4	参考例 5
スチレン	20	20	10	10	20
MMA	30	30	30	30	30
n-BA	35	10	10	35	35
2-EHMA		30	20		
N-MEU	15				10
N-AEU		10			
N-MTEU			30	20	
N(3-CP) EU				5	
アクリル酸					5
不揮発分(%)	40	40	40	40	40
重合体の呼称	A-1	A-2	A-3	A-4	C-1

【0092】《第1表の脚注》

MMA……………メチルメタクリレートの略記

n-BA……………n-ブチルアクリレートの略記

2-EHMA……………2-エチルヘキシルメタクリレートの略記

【0093】N-MEU……………N-メタクリロイルエチレン尿素の略記

N-AEU……………N-アクリロイルエチレン尿素の略記

50 N-MTEU……………N-メタクリロイルテトラメチレ

\*量基準であるものとする。

【0087】参考例 1 [乳化重合体 (A) の調製例]  
温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下漏斗および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、イオン交換水の140部およびラウリル硫酸ナトリウムの3部を仕込んで、攪拌しながら、窒素ガス気流中で、80℃にまで昇温した。

【0088】次いで、同温度で、スチレンの20部、メチルメタクリレートの30部、n-ブチルアクリレートの35部およびN-メタクリロイルエチレン尿素の15部からなる混合物と、過硫酸アンモニウムの0.5部およびイオン交換水の10部からなる混合物とを、各別に、3時間に亘って滴下した。

【0089】滴下終了後も、同温度で、3時間の加熱を行って、反応を継続せしめた。反応の終了後に、少量のイオン交換水を添加せしめて、不揮発分(NV)が40%なる、N-アシル環状ウレア基を含有する乳化重合体を得た。以下、これを乳化重合体(A-1)と略称する。

【0090】参考例 2～10 [乳化重合体 (A) ならびに (C) の調製例]

ビニル系単量体として、第1表に示される化合物を用いるように変更した以外は、参考例1と同様に乳化重合を行って、乳化重合体(A-2)～(A-4)ならびに乳化重合体(C-1)～(C-6)を調製した。

【0091】

【表1】

ン尿素の略記

\*【0094】

N(3-CP)EU...N-(3-カルボキシプロパノイ  
ル)-エチレン尿素の略記

【表2】

\*

第 1 表 (2)

	参 考 例				
	6	7	8	9	10
スチレン	20	20	10	20	20
MMA	30	30	30	30	30
n-BA	29	34	20	37	34
2-EHMA			23		
N-MEU		11	7	10	
N-AEU	11				11
アクリル酸				3	
2-HEA	10				5
アクリルアミド		5			
2-AcAEMA			10		
不揮発分(%)	40	40	40	40	40
重合体の呼称	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6

【0095】《第1表の脚注》

2-HEA.....2-ヒドロキシエチルメタクリレート  
の略記2-AcAEMA...2-アセトアセトキシエチルメタク  
リレートの略記

【0096】参考例 11 【化合物(B)の調製例】 30  
ビニル系単量体として、スチレンの20部、メチルメタ  
クリレートの30部、n-ブチルアクリレートの40部  
およびアクリル酸の10部からなる混合物を使用するよ  
うに変更した以外は、参考例1と同様にして、NVが4  
0%なる、カルボキシル基含有ビニル系重合体のエマル  
ジョンを調製した。以下、これを化合物(B-1)と略  
称する。

【0097】参考例 12 (同上)

ビニル系単量体として、スチレンの20部、メチルメタ  
クリレートの30部、n-ブチルアクリレートの40部 40  
および2-ヒドロキシエチルメタクリレートの10部か  
らなる混合物を使用するように変更した以外は、参考例  
1と同様にして、NVが40%なる、カルボキシル基含  
有ビニル系重合体のエマルジョンを調製した。以下、こ  
れを化合物(B-2)と略称する。

【0098】参考例 13 (同上)

ビニル系単量体として、スチレンの20部、メチルメタ  
クリレートの30部、n-ブチルアクリレートの30部  
および2-アセトアセトキシエチルメタクリレートの2  
0部からなる混合物を使用するように変更した以外は、 50

参考例1と同様にして、NVが40%なる、カルボキシ  
ル基を含有するビニル系重合体のエマルジョンを調製し  
た。以下、これを化合物(B-3)と略称する。

【0099】参考例 14 (同上)

参考例1と同様の反応器に、イソプロピルアルコールの  
66部を仕込み、窒素雰囲気下に、80℃にまで昇温し  
た。

【0100】次いで、スチレンの10部、メチルメタク  
リレートの20部、n-ブチルメタクリレートの20  
部、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの15部、n  
-ブチルアクリレートの20部およびアクリル酸の15  
部と、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサ  
ノエートの4部とからなる混合物を、3時間に亘って滴  
下した。

【0101】滴下終了後も、同温度に、10時間のあい  
だ保持して、NVが60.0%で、かつ、数平均分子量  
が14,000なる、カルボキシル基と水酸基とを併有  
するアクリル系重合体の溶液を得た。

【0102】しかるのち、かくして得られた重合体溶液  
に、トリエチルアミンの21部と、イソプロピルアルコ  
ールの100部とを加えて、充分に攪拌せしめ、カルボ  
キシル基の100%が中和されて、カルボキシレート基  
に変換された形の重合体の溶液を得た。

【0103】次いで、攪拌しながら、この溶液に、15  
0部のイオン交換水を加えて、均一なる溶液と為した。

【0104】引き続いて、減圧下に、この溶液から、イ

ソビロビルアルコールと水との一部分を留去せしめて、不揮発分が40%なる、水酸基とカルボキシレート基とを併有するアクリル系重合体の、水-イソプロピルアルコール溶液を得た。以下、これを化合物(B-4)と略称する。

【0105】参考例 15 (対照用の、水酸基を含有する乳化重合体の調製例)

ビニル系単量体として、スチレンの20部、メチルメタクリレートの30部、n-ブチルアクリレートの33部、アクリル酸の2部および2-ヒドロキシエチルメタクリレートの15部からなる混合物を使用するように変更した以外は、参考例1と同様にして、NVが40%なる、カルボキシル基を有ビニル系重合体のエマルジョンを調製した。以下、これを乳化重合体(P-1)と略称する。

【0106】実施例 1~15

第2表に示される通りの比率で、各成分を配合せしめることによって、各種の水性硬化性樹脂組成物を調製した。次いで、それぞれの組成物を、各別に、アプリケーションターを使用して、0.8mmなる厚さの磷酸亜鉛処理鋼板上に、50ミクロン(μm)なる乾燥膜厚となるように塗装せしめたのち、同表に示されるような条件で以て加熱硬化せしめることによって、各種の硬化塗膜を得た。

【0107】しかるのち、かくして得られた、それぞれの硬化塗膜について、耐薬品性、耐水性、耐食性ならびに外観の評価検討の試験を行った。それらの結果は、まとめて、同表に示す。

【0108】なお、上記耐薬品性としての、それぞれ、「耐酸性」および「耐アルカリ性」は、次のような要領で行ったものである。

「耐酸性」……………硬化塗膜を、40℃に保持した、1

0%硫酸水溶液中に、24時間のあいだ浸漬せしめたのちの塗面の状態を、目視により判定した。

【0109】「耐アルカリ性」…硬化塗膜を、40℃に保持した、10%水酸化ナトリウム水溶液中に、24時間のあいだ浸漬せしめたのちの塗面の状態を、目視により判定した。

【0110】また、上記耐水性は、硬化塗膜を、70℃の温水中に、14日間のあいだ浸漬せしめたのちの塗面の状態を、目視により判定した。さらに、上記耐食性は、クロスカットを入れた硬化塗膜について、240時間に亘る塩水噴霧試験を行ったのちの塗面の状態を、目視により判定した。

【0111】さらにまた、上記した外観は、塗面の、それぞれ、平滑性、鮮映性ならびに光沢などから、総合的に判断したものである。

【0112】比較例 1

参考例15で得られた、水酸基を含有する乳化重合体(P-1)の100部と、「ウォーターゾール S-695」[大日本インキ化学工業(株)製のメチルエーテル化メラミン樹脂; NV=66%]の15部とから、対照用の水性硬化性樹脂組成物を調製した。

【0113】かくして得られた、対照用の組成物を、実施例1~15と同様にして、磷酸亜鉛処理鋼板上に、50μmなる乾燥膜厚となるように塗装せしめたのち、160℃で30分間の焼き付けを行って、対照用の硬化塗膜を得た。

【0114】しかるのち、この硬化塗膜についても、各実施例と同様の、評価試験の試験を行った。それらの結果をも、併せて、第2表に示す。

【0115】

【表3】

第 2 表 (1)

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
A成分	A-1	100	100		
	A-2			100	
	A-3				100
D成分	①		0.8	0.8	0.8
	②				
硬化条件		220×30	160×30	160×30	160×30
塗膜諸性能	耐酸性	微かに光沢の低下が認められる			異状なし
	耐アル性	異 状 な し			異状なし
	耐水性	微かに光沢の低下が認められる			異状なし
	耐食性	異 状 な し			
	外 観	良			好

【0116】《第2表の脚注》表中の各成分の数字は、いずれも、「重量部」を表わす。

【0117】「A-1」、「A-2」および「A-3」は、それぞれ、乳化重合体(A)なる成分としての、「乳化重合体(A-1)」、「乳化重合体(A-2)」および「乳化重合体(A-3)」の略記である。

【0118】①……………「ベンジルトリメチルアンモニウムアセテート」の略記

【0119】「耐アル性」……………「耐アルカリ性」の略記

【0120】

【表4】

第 2 表 (2)

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
A	A-4	100			
C成分	C-1		100		
	C-2			100	100
D成分	①				0.8
	②	0.4			
硬化条件		140×30	180×30	180×30	140×30
塗膜諸性能	耐酸性	異	状	な	し
	耐アル性	異	状	な	し
	耐水性	異	状	な	し
	耐食性	異	状	な	し
	外観	良			好

【0121】《第2表の脚注》「A」は、「(A)成分」の略記であるし、また、「A-4」は、此の乳化重合体(A)なる成分としての、「乳化重合体(A-4)」の略記である。

【0122】また、「C-1」および「C-2」は、それぞれ、乳化重合体(C)なる成分としての、「乳化重

合体(C-1)」および「乳化重合体(C-2)」の略記である。

【0123】②……………「テトラブチルアンモニウムフルオライド」の略記

【0124】

【表5】

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**